Über die Gewinnung von Kalilauge aus Kaliumsulfat durch Umsetzung mit Strontiumhydroxyd.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Otto Laue
aus Halle a. d. S.

Halle/S. 1936

Druck: BUCHDRUCKEREI JOH. MOLTZEN, LEIPZIG O 5
Wurzner Straße 9

Referent: Prof. Dr. Tubandt.

Korreferent Geh. R. Prof. Dr. Vorländer.

Tag der mündl. Prüfung 27. 7. 1932.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Die Darstellung von Alkalihydroxyd erfolgt zur Zeit ausschließlich durch Elektrolyse der Chloralkalien. Die früher üblichen chemischen Verfahren sind den elektrolytischen gegenüber völlig in den Hintergrund getreten. Trotzdem stößt man auch in neuerer Zeit immer wieder auf Versuche, neue chemische Verfahren zu entwickeln, wozu die Anregungen besonders durch die Rücksicht gegeben werden, die zuweilen auf die anfallenden Nebenprodukte genommen werden muß. Zeitweise begegnete z. B. der Absatz des bei der Elektrolyse anfallenden Chlors Schwierigkeiten und beeinträchtigte die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens. Es ist mithin erklärlich, daß es Fälle gibt, in denen man gern einem chemischen Umsetzungsverfahren den Vorzug vor einem elektrolytischen geben möchte. An Bemühungen, ein solches brauchbares Verfahren zu finden, hat es nicht gefehlt. Es sei hier z. B. auf das Kiflu-Verfahren[1]) zur Darstellung von Ätznatron verwiesen, dessen Prinzip in den Gleichungen

$$\text{I. (Regeneration)}\quad CaF_2 + 2\,NaCl + SiF_4 + (\text{Säure}) = Na_2SiF_6 + CaCl_2 + (\text{Säure}).$$

$$\text{II. (Aufspaltung)}\quad Na_2SiF_6 + \text{Wärme} = 2\,NaF + SiF_4.$$

$$\text{III. (Umsetzung)}\quad 2\,NaF + Ca(OH)_2 = 2\,NaOH + CaF_2$$

wiedergegeben wird.

Besonders wichtig würde ein chemisches Umsetzungsverfahren in den Fällen sein, in denen man Alkalihydroxyde aus Salzen darstellen will, auf die das elektrolytische Verfahren überhaupt nicht anwendbar ist, also namentlich aus den Sulfaten. Für diese kommt in erster Linie die seit langem bekannte Umsetzung mit den Erdalkalihydroxyden in Frage, wenn man nicht den Umweg über die Karbonate wählen will. Die in dieser Richtung bisher unternommenen Versuche der Umsetzung mit Erdalkalihydroxyden, z. B. mit Bariumhydroxyd nach F. Schubert[2]), mit Kalziumhydroxyd nach Espenschied[3]) oder mit Strontiumhydroxyd nach Eichstaedt[4]), stießen bei der Durchführung jedoch alle auf erhebliche Schwierigkeiten,

[1]) Wagner: Chem. Fabrik 5, 173 (1932).
[2]) F. Schubert: Journ. f. prakt. Ch 26, 117 (1842).
[3]) D. R. P. 55177, Kl. 12/1, 13 (1890) R. Espenschied, Elberfeld.
[4]) D. R. P. 63164, Fr. Eichstaedt, Göteborg (1891).

wenn es galt, neben möglichst quantitativem Umsatz der Ausgangsstoffe möglichst stark konzentrierte Alkalihydroxydlaugen zu erhalten.

Aus verschiedenen, hier nicht näher zu erörternden Gründen soll im Folgenden untersucht werden, wie weit sich die bei der Umsetzung auftretenden Schwierigkeiten im Fall der Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd überwinden lassen, ob und auf welchem Wege es möglich ist, bei dieser Umsetzung zur Darstellung möglichst hochkonzentrierter Laugen zu gelangen.

Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd.

Die bereits erwähnten Umsetzungsverfahren nach Schubert, Espenschied und Eichstädt lassen aus ihren Beschreibungen weder den Grad des Umsatzes der beteiligten Ausgangsstoffe noch die Höhe der erreichbaren Kalilauge-Endkonzentrationen erkennen. Nur Espenschied, der Kaliumsulfat mit Calciumhydroxyd umsetzt, berichtet, daß bei gewöhnlicher Temperatur nur bis zu etwa 40% der in Wasser löslichen Menge Kaliumsulfat in Kaliumhydroxyd umgesetzt werden, und daß diese Menge sich mit steigender Temperatur noch vermindert. Der Unvollständigkeit des Umsatzes und der Schwierigfeit, dabei höhere Konzentrationen der Kalilauge zu erzielen, dürfte es in erster Linie zuzuschreiben sein, daß keines dieser Verfahren in der Technik sich hat durchsetzen können.

Angesichts der Schwerlöslichkeit der sich bildenden Sulfate muß ein so geringer Umsatz, wie er tatsächlich beobachtet wurde, zunächst auffallend erscheinen, und es drängt sich die Vermutung auf, daß Zwischenprodukte hierfür verantwortlich zu machen sind. Auch darüber, welcher Art solche Zwischenprodukte sein könnten, lassen sich leicht Aussagen machen.

Es ist bekannt, daß die Erdalkalisulfate mit den Alkalisulfaten Doppelsalze der allgemeinen Zusammensetzung $M^{II}SO_4 \cdot M^{I}_2SO_4 \cdot xH_2O$ (M^{II} ein Erdalkali- und M^{I} ein Alkalimetall) zu bilden vermögen, die man als Syngenite bezeichnet. Die Möglichkeit zur Bildung eines solchen Doppelsalzes bei der Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd ist ohne weiteres gegeben. Es wird also zunächst einmal zu prüfen sein, ob eine solche tatsächlich stattfindet und in welchem Umfange sie den Verlauf der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen der Temperatur und Konzentration beeinflußt.

Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von orientierenden Versuchen durchgeführt, wobei sich zeigte, daß bei der Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd die Bildung eines solchen Strontiumsyngenites tatsächlich eine für das Endresultat sehr wichtige Rolle spielt.

Als Ausgangsstoffe wurden bei diesen wie bei allen anderen Versuchen reinste Präparate von Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd verwendet. Als Reaktionsgefäß diente ein weithalsiger, Jenenser

Rundkolben mit zwei seitlichen Ansätzen für Thermometer und Rückflußkühler. Durch den etwa 12 cm langen Hals führte bis auf den Boden des Kolbens ein Rührer mit Quecksilberabdichtung, der für dauernde gute Durchmischung des verhältnismäßig schweren Bodenkörpers mit der Lösung sorgte. Das Reaktionsgefäß war eingetaucht in einen Thermostaten (bis 50° mit Wasser-, darüber mit Paraffinfüllung), durch den beliebig lange die gewünschte Temperatur aufrecht erhalten werden konnte.

Die Durchführung der Versuche erfolgte in der Weise, daß in das Reaktionsgefäß Kaliumsulfat, Strontiumhydroxyd ($Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$) und Wasser in solchen Mengen eingeführt wurden, daß bei vollständiger Umsetzung der Reagenzien im Sinne der Gleichung

$$K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = SrSO_4 + 2\,KOH$$

sich eine Lauge bestimmter Konzentration, im Folgenden kurz Sollkonzentration genannt, hätte bilden können. Die Temperatur wurde in den Grenzen von 20° bis Siedetemperatur variiert. Erhitzung und Rührung wurden bei allen Versuchen solange fortgesetzt, bis die Probennahme keinen weiteren Fortschritt der Reaktion erkennen ließ. Der schließlich erreichte Endzustand des Reaktionssystems wurde durch Titration einer Laugenprobe ermittelt, die bei dauernd konstant erhaltener Temperatur nach dem Absitzen des Bodenkörpers der klaren überstehenden Lösung entnommen wurde. Um die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Laugekonzentrationen miteinander vergleichen zu können, wurden sie sämtlich auf 20° bezogen. Die im folgenden in Prozentzahlen angegebenen Konzentrationen bedeuten Anzahl der Gramme in 100 ccm Lösung.

Die Ergebnisse der in dieser Weise mit äquivalenten Mengen von Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd durchgeführten Versuche finden sich in Tabelle 1 und in Fig. 1 dargestellt. In der ersten Spalte der Tabelle sind die Versuchstemperaturen angegeben. Die zweite Spalte enthält die „Sollkonzentrationen", also die g KOH in 100 ccm Lösung, die sich bei vollständigem Umsatz gemäß der Gleichung

$$K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = 2\,KOH + SrSO_4$$

hätten ergeben müssen, die dritte Spalte die tatsächlich erhaltenen Endkonzentrationen. Zu letzteren ist zu bemerken, daß die angegebenen Werte die Gesamtalkalität ($KOH + Sr(OH_2)$, ausgedrückt in g KOH in 100 ccm Lösung, darstellen. Später wird genauer zwischen KOH — und $Sr(OH)_2$ — Gehalt unterschieden werden.

Die Versuche zeigen, daß der Umsatz weitgehend von Konzentration und Temperatur abhängig ist. Während bei sehr geringer Sollkonzentration (2,0%) auch bei niedriger Temperatur (20°) quantitativer Umsatz erzielt wird, sind bei höheren Konzentrationen zunehmend höhere Temperaturen dazu erforderlich. Schon bei einer Sollkonzentration von 10% z. B. wird bei 20° nur eine Endkonzen-

Tabelle 1.

Nr.	°C Temperatur	% Sollkonzentration	% erhaltene Endkonzentration
1	20	2	2,00
2	40	5	5,04
3	50	7,5	7,51
4	20	10	5,34
5	20	10	5,39
6	40	10	5,77
7	40	10	5,80
8	50	10	7,83
9	50	10	7,78
10	60	10	10,01
11	60	10	10,00
12	100	10	10,06
13	60	15	10,37
14	60	18	10,96
15	20	20	11,7
16	40	20	11,98
17	50	20	11,90
18	70	20	14,5
19	80	20	18,79
20	100	20	20,08
21	80	25	18,42
22	80	25	18,03
23	90	25	20,00
24	20	30	19,20
25	60	30	19,79
26	80	30	19,37
27	100	30	20,45

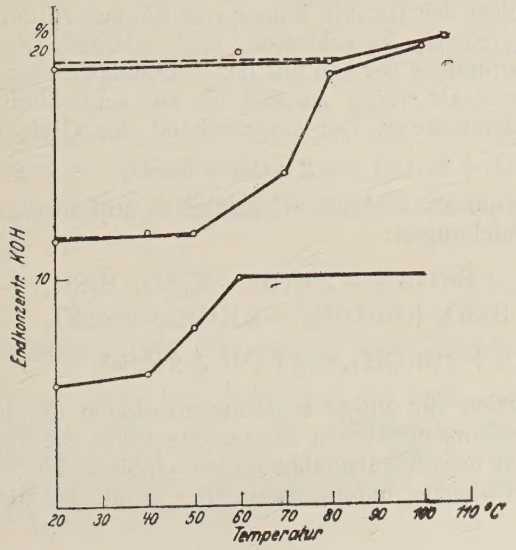


Fig. 1.

tration von 5,34 % erreicht. Mit steigender Versuchstemperatur steigt dann allmählich auch die Endkonzentration, um schließlich bei etwa 60° die Sollkonzentration zu erreichen. Ähnliches gilt für eine Konzentration von20 %: im Temperaturbereich von 20 bis 50° ergibt sich hier nur eine bei etwa 12% liegende Endkonzentration, die bei steigender Temperatur dann wieder wächst, aber erst bei 100° die quantitativem Umsatz entsprechende Sollkonzentration erreicht.

Bei noch höheren Konzentrationen ist auch bei einer Temperatur von 100° kein quantitativer Umsatz mehr zu erzielen; die auf eine Sollkonzentration von 25 und 30% angelegten Versuche führen auch bei dieser Temperatur über eine Endkonzentration von etwa 20% nicht hinaus. Wie weit noch höhere Temperaturen, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck, weiter führen, ist in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht worden.

Aus den Versuchen (vgl. Fig. 1) lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Es gibt bei gewöhnlichem Druck für jede unter 20% liegende Sollkonzentration, auf die der Versuch angelegt ist, eine Temperatur, bei der quantitativer Umsatz gemäß Gleichung

$$K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = 2\,KOH + SrSO_4$$

erzielt wird. Mit sinkender Temperatur nimmt der Grad der Stoffumsetzung und damit die erreichbare Endkonzentration der Lauge ab; erreicht dann aber einen Punkt, bei dem sie von der Temperatur unabhängig wird.

Das Auftreten eines Gebietes, in dem die erreichte Endkonzentration von der Temperatur praktisch unabhängig ist, läßt sich, wie eine einfache Berechnung erkennen läßt, leicht dadurch erklären, daß innerhalb desselben der Umsatz immer nur bis zur Bildung des Doppelsalzes $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$ fortschreitet. Erst oberhalb eines bestimmten Temperaturpunktes wird in mit der Temperatur steigendem Maße auch das Doppelsalz weiter zersetzt bis zur schließlich praktisch vollständigen Umsetzung. Der entsprechend der Gleichung

$$K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = 2\,KOH + SrSO_4$$

stattfindende Gesamtumsatz verläuft offensichtlich stufenweise nach folgenden beiden Gleichungen:

$$\text{a)}\quad 2\,K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = 2\,KOH + K_2SO_4 \cdot SrSO_4$$
$$\text{b)}\quad K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + Sr(OH)_2 = 2\,KOH + 2\,SrSO_4$$
$$\overline{2\,K_2SO_4 + 2\,Sr(OH)_2 = 4\,KOH + 2\,SrSO_4}$$

Im folgenden seien für einige Sollkonzentrationen die berechneten Werte der Endkonzentrationen zusammengestellt, die die Auffassung, daß sich im temperaturunabhängigen Gebiete der Umsatz nach Gleichung a) vollziehe, unterstützen. Man erhält für die Sollkonzentration von

10% eine berechnete Endkonzentration von 5,34%
20% eine berechnete Endkonzentration von 11,83%
30% eine berechnete Endkonzentration von 19,51%

Diese berechneten Werte stimmen mit den experimentell gefundenen (Tabelle 1) gut überein. Ihnen entsprechen in Fig. 1 und Fig. 3 die gestrichelten Linien.

Oberhalb der den verschiedenen, einem Umsatz nach Gleichung a entsprechenden, Endkonzentrationen eigentümlichen Temperaturpunkte vollzieht sich dann weiterer Umsatz gemäß Gleichung b mit der Einschränkung, daß auch bei höher als zu 20% angelegten Versuchen eine Endkonzentration von 20% nicht überschritten wird.

Tabelle 2.

Nr.	°C Temperatur	% Sollkonzentration gemäß. Gleichg. a.	% Endkonzentration
1	20	10	9,89
2	50	10	9,91
3	20	20	18,43
4	20	20	18,80
5	50	20	19,43
6	80	25	24,85
7	100	30	29,45

Wir haben im Zusammenhang hiermit auch sogleich weiter geprüft, wie sich der Umsatz gestaltet, wenn man die Versuche so anlegt, daß die Menge des Kaliumsulfates so bemessen wird, daß bei quantitativem Umsatz des angewandten Strontiumhydroxydes sich gerade das Doppelsalz bilden kann, wenn man also die Ausgangsmengen im Verhältnis von ein Mol Strontiumhydroxyd zu zwei Mol Kaliumsulfat ansetzt. Einige solche Versuche sind in Tabelle 2 angeführt. Es zeigt sich in der Tat, daß in allen Fällen die erwartete Konzentration praktisch erreicht wird, die Reaktion also nahezu quantitativ nach dem Schema

$$2\,K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + 2\,KOH$$

verläuft.

Bildung und Zersetzung des Strontiumsyngenits.

Entsprechend der Bedeutung, die nach dem Angeführten dem Doppelsalz $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$ bei Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd zukommt, mögen hier einige Bemerkungen über dieses, insbesondere seine Darstellung und sein Verhalten gegen Wasser eingeschaltet werden.

Die ersten Angaben über die Existenz eines Strontiumsyngenites verdanken wir H. Rose[5]). Da er bei seiner Darstellung von einer gesättigten Strontiumsulfatlösung ausging, konnte er aus verhältnismäßig großen Mengen Lösung nur eine geringe Menge des Doppelsalzes abscheiden.

Er vermutete nach seinen Analysenergebnissen, daß es sich um ein Doppelsalz der Formel $K_2SO_4 \cdot SrSO_4 \cdot {}^1/_6 H_2O$ handelt, konnte aber keine weitere Entscheidung bezüglich des Wassergehaltes der Verbindung treffen.

Später erhielt bei seinen Versuchen über die Löslichkeit des Strontiumsulfates in Lösungen der Chloride und Nitrate der Alkalien und Erdalkalien Julius Wolfmann[6]) einen Körper, den er als $x\,SrSO_4 + y\,K_2SO_4$ bezeichnete und entsprechend seinen Analysenresultaten als einen Mischkristall der ungefähren Zusammensetzung $6\,SrSO_4 \cdot 4\,K_2SO_4$ ansah.

Schließlich berichtet M. Barre[7]) über einen Körper, dem er die Formel $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$ gab, ohne daß jedoch aus seinen Analysenangaben klar ersichtlich wird, ob es sich dabei um eine an sich wasserfreie oder eine erst wasserfrei gemachte Verbindung handelt.

Da meine Untersuchungen größere Mengen des Doppelsalzes als Ausgangsmaterial erforderten, versuchte ich die Darstellung desselben auf die Weise, daß ich bei Zimmertemperatur zu einer annähernd gesättigten Kaliumsulfatlösung eine fast gesättigte Strontiumchloridlösung (oder Strontiumnitratlösung) langsam unter Umrühren bezw. Schütteln hinzufließen ließ. Dabei fällt sofort ein Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung (zunächst ohne Berücksichtigung eines etwaigen Kristallwassergehaltes) ziemlich genau dem Doppelsalz $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$ entspricht.

In der folgenden Zusammenstellung der Analysenergebnisse einiger auf diesem Wege gewonnener Präparate, berechnet auf wasserfreie Substanz, sind zum Vergleich auch die von Rose und Barre angegebenen mit aufgeführt.

	% K_2SO_4	% $SrSO_4$
$K_2SO_4 \cdot SrSO_4$ berechnet	48,683	51,317
Präp. 1 (aus $SrCl_2$)	48,719	51,281
„ 2 („ $Sr(NO_3)_2$)	50,067	49,933
„ 3 („ $SrCl_2$)	48,31	51,69
„ 4 („ „)	47,98	52,02
„ Rose	48,858	51,142
„ Barre	47,9	52,1

[5]) H. Rose: Pogg. 93, 604 (1854).
[6]) J. Wolfmann: Östr. Z. Zuckerindustrie 25, 986; Centralbl. 1897, I., 632.
[7]) Maurice Barre: Comptes rendus de l'académie des sciences (1909) 149, 292.

Bei Ausfällung der in der Tabelle angegebenen Präparate wurde darauf geachtet, daß nach der Reaktion die über dem Syngenit stehende Lösung noch immer etwa 2 g Kaliumsulfat in 100 ccm Flüssigkeit gelöst enthielt. Nur so ist es möglich, ein völlig einheitliches Produkt zu erzielen. Da Wasser den Syngenit teilweise zersetzt, wurde auch als Waschflüssigkeit eine 1- bis 2-prozentige Kaliumsulfatlösung verwendet. Es wurden noch verschiedene andere Möglichkeiten, zu dem reinen Doppelsalz zu gelangen, herangezogen, indem analog den Beobachtungen von Ditte[8]), Rose[9]) und Struve[10]) hinsichtlich der Bildung des Kalziumsyngenites feinstgepulvertes Strontiumsulfat mit kaltgesättigter Kaliumsulfatlösung im Molverhältnis $K_2SO_4 : SrSO_4 = 2 : 1$ gekocht, kalt verrührt oder geschüttelt wurde. Der Umsatz zu dem Doppelsalz geht hierbei zunächst zwar ziemlich rasch vonstatten, verlangsamt sich dann aber so stark, daß, wie folgende Zusammenstellung zeigt,

Dauer	Umsatz des $SrSO_4$
Kochversuche 12 Std.	87,206 Mol %
Schüttelvers. 7 Tage	84,524 „ „
Rührversuche etwa 10,5 Tage	96,948 „ „

auch nach geraumer Zeit noch kein einheitliches Produkt vorliegt.

Die Langsamkeit der Reaktion gegen Ende der Umsetzung erklärt sich offenbar daraus, daß ein Teil des feinstgepulverten Strontiumsulfates von dem sich rasch bildenden Doppelsalz eingeschlossen und somit vor weiterer Umsetzung mit Kaliumsulfat geschützt wird.

Wir werden dementsprechend auch später finden, daß die Einstellung des Gleichgewichtes bei der von uns verfolgten Reaktion von der anderen Seite her, also

$$2\,SrSO_4 + 2\,KOH = K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + Sr(OH)_2$$

nur sehr langsam erreicht wird.

Was die Frage des Kristallwassergehaltes des Doppelsalzes anbetrifft, so ließen sich keinerlei Anhaltspunkte dafür finden, die die Annahme Roses, daß man es mit einer Verbindung $K_2SO_4 \cdot SrSO_4 \cdot {}^1/_6\,H_2O$ (0,84 % Wassergehalt) zu tun hat, rechtfertigen könnte. Der Wassergehalt der durch Fällung erhaltenen lufttrockenen Substanz ist je nach der Feinkörnigkeit der Produkte ein sehr verschiedener; er ist, wie folgende Tabelle zeigt, um so kleiner, je länger die Substanz unter Mutterlauge stehen gelassen wird, je mehr sich also das Korn vergrößert hat.

Präparat	1	2	3	4
Unter der Mutterlauge gestanden:	2 Std.	1 Tag	2 Tage	7 Wochen
Wassergehalt %:	1,46	1,00	0,66	0,34

[8]) Ditte: Compt. rend. **84** (1877) 86.
[9]) Rose: Pogg. **93**. 594 und J. B. (1854) 292.
[10]) Struve: Z. Chem. (2) **5**. 324 und J. B. (1869) 255.

Noch wasserärmere Produkte (0,08% Wasser) wurden beim Kochen von festem Strontiumsulfat mit Kaliumsulfatlösung erhalten. Auch als diese dann fünf Tage lang bei Zimmertemperatur mit zweiprozentiger Kaliumsulfatlösung geschüttelt wurden, konnte keine Vermehrung ihres Wassergehaltes festgestellt werden. Gegenüber den anfänglichen 0,08% Wasser wurden nachher im lufttrockenen Zustande 0,06% Wasser gefunden.

Es dürfte demnach feststehen, daß der Strontiumsyngenit im Gegensatz zum Kalziumsyngenit $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ [11]) kein Kristallwasser enthält, sondern daß es sich bei den gefundenen kleinen Wassermengen immer nur um adsorptiv festgehaltenes Wasser handelt.

Versuche (Untersuchung des Bodenkörpers unmittelbar nach der Fällung, Schütteln des frisch gefällten Syngenites mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung), die unternommen wurden, um festzustellen, ob, wie dies nach Van't Hoff und Wilson beim Kalziumsyngenit der Fall ist, neben der Verbindung $SrSO_4 \cdot K_2SO_4$ noch andere Doppelverbindungen von Strontiumsulfat und Kaliumsulfat existieren, zeigten, daß dies nicht der Fall ist.

Die Frage über die Zersetzbarkeit des Strontiumsyngenites durch Wasser hat bereits durch M. Barre [12]) eine eingehendere Untersuchung erfahren. Er bestimmte dabei die Menge Kaliumsulfat, die sich mit den zwei festen Phasen: Doppelsalz, Strontiumsulfat, im Gleichgewicht befindet, und erhielt die in folgender Tabelle angeführten Werte.

Temperatur	g K_2SO_4 auf 100 g	
° C	Lösung:	Wasser:
17,5	1,27	1,29
50	1,88	1,92
75	2,71	2,79
100	3,90	4,05

Barre schloß aus diesen Werten, daß zwischen 0 und 100° kein anderes Doppelsalz besteht.

Ich habe mit einigen meiner durch Fällung dargestellten Präparate Barre's Gleichgewichtswerte nachgeprüft. Zu den Versuchen wurde die bereits oben beschriebene Apparatur verwendet. Die Probenahme für die Analyse erfolgte bei den Versuchen bei 20° durch Abfiltrieren eines Teiles der Lösung; für die Versuche bei höheren Temperaturen wurde dafür eine mit angeschliffenem Sieb versehene Pipette verwendet. Da Versuche ergeben hatten, daß sich das Gleichgewicht nur sehr langsam einstellt, wurde die Zeitdauer der Versuche auf 20 Tage bemessen.

---

[11]) Van't Hoff und Wilson: Ber. Berl. Acad. (1900) 1142.
[12]) M. Barre: Compt. rend. (1909) **149**, 292.

Bei 20° angestellte Versuche ergeben:

1)	40	g	Syngenit	+	200	g	Wasser	:	0,8987	g	K_2SO_4	auf 100 g Wasser
2)	26,7	„	„	+	200	„		:	0,8500	„	„	„ 100 „ „
3)	20	„	„	+	200	„		:	0,8541	„	„	„ 100 „ „
4)	6,7	„	„	+	200	„		:	0,8570	„	„	„ 100 „ „

Mittelwert: 0,8633 g K_2SO_4 auf 100 g Wasser

Auf umgekehrtem Wege, bei dem so vorgegangen wurde, daß durch Erhitzen von

1) 33,0 g Syngenit und 200 g Wasser
2) 26,7 „ „ „ 200 „ „

auf etwa 100° die Kaliumsulfat-Konzentration der Lösung auf etwa 3,5 g pro 100 g Wasser gebracht, dann auf 20° abgekühlt und bei dieser Temperatur das Gemisch neun Tage lang gerührt wurde, wurden folgende Konzentrationen erhalten:

1) 0,9007 g K_2SO_4 auf 100 g Wasser
2) 0,9054 „ „ „ 100 „ „

Mittelwert: 0,9031 g.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Kaliumsulfat-Konzentrationen stimmen leidlich überein. Sie zeigen auf jeden Fall, daß die Gleichgewichtskonzentration bei 20° nicht über 0,9031 und nicht unter 0,8633 liegen kann.

In analoger Weise wurden für die Gleichgewichts-Konzentrationen bei höheren Temperaturen die in folgender Zusammenstellung angeführten Werte ermittelt. Zum Vergleich sind daneben auch die von Barre erhaltenen Werte angegeben. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Nr.	Temperatur °C	g H_2SO_4 auf 100 g H_2O	
		eigene Werte	Werte nach Barre
1	17,5	—	1,29
2	20	0,88	—
3	40	1,51	—
4	50	—	1,92
5	60	2,16	—
6	75	—	2,79
7	80	2,87	—
8	100	3,61	4,05

Umsetzung des Strontiumsyngenits mit Strontiumhydroxyd.

Um ein genaueres Bild vom Einfluß des Doppelsalzes $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$ auf die Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd zu erhalten, war es erforderlich, die Gleichgewichtsverhältnisse des Systems Strontiumsyngenit — Wasser — Strontiumhydroxyd bei verschiedenen Temperaturen etwas eingehender zu untersuchen.

Die Versuche wurden so angesetzt, daß Strontiumsyngenit, Wasser und kristallisiertes Strontiumhydroxyd in solchen Mengen miteinander vermischt wurden, daß eine Kalilauge vorher berechneter „Sollkonzentration" gemäß Gleichung

$$K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + Sr(OH)_2 = 2\,SrSo_4 + 2\,KOH$$

hätte entstehen können.

Zur Analyse sei folgendes bemerkt.

In einer Probe der Lösung wurde die Gesamtalkalität ($KOH + Sr(OH)_2$) bestimmt, dann, meist in derselben Probe, durch Ausfällung als Karbonat und Überführung desselben in Sulfat der Strontiumgehalt und schließlich aus dem Filtrat vom Strontiumkarbonat der Sulfationengehalt ermittelt. Aus diesem letzteren wurde unter Vernachlässigung etwa noch vorhandener Spuren von gelöstem Strontiumsulfat die Menge des in der Lauge noch enthaltenen Kaliumsulfates, aus der Gesamtalkalinität und dem Strontiumgehalt die Konzentration an Kaliumhydroxyd und Strontiumhydroxyd berechnet.

Die Ergebnisse einer Reihe so durchgeführter Versuche sind, ausgedrückt in Prozentzahlen, g KOH in 100 ccm der Lösung bei 20°, in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Nr.	°C Temperatur	% Sollkonzentration	Gesamtalkalinität (als % KOH berechnet)	Endkonzentation in %		
				KOH	$Sr(OH)_2$	K_2SO_4
1a	20	10	3,10	3,0168	0,0902	0,0794
1b	20	10	3,225	3,1377	0,0946	0,0995
1c	20	10	3,32	3,24	0,0834	0,0852
2	40	10	6,00	5,7327	0,297	0,0835
3a	50	10	7,88	7,421	0,496	0,0975
3b	50	10	7,92	7,41	0,432	0.0814
4	50	15	8,07	7,64	0,457	0,0846
5	60	15	10.44	9,592	0,914	0,1060
6	20	20	3,225	3,141	0,0915	0,0858
7	40	20	5,91	5,609	0,325	0,0574
8	60	20	10,695	9,819	0,941	0,068
9	80	20	18,333	15,987	2,538	0,1469
10	100	20	20,163	18,05	1,840	0,263
11	100	30	20,418	18,418	2,0876	0,271

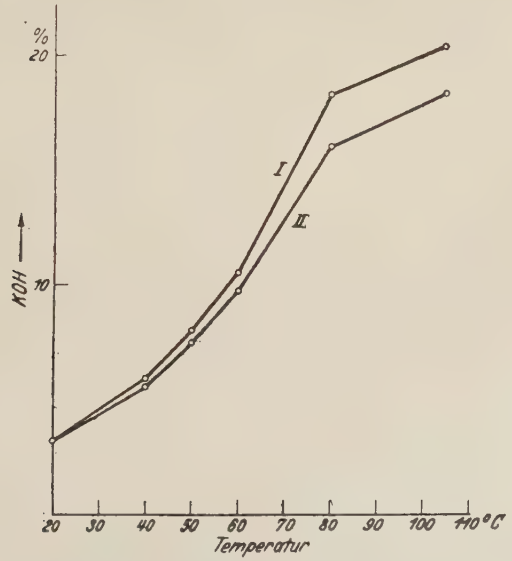
Es geht daraus hervor, daß die Gesamtalkalität, KOH + $Sr(OH)_2$, letzteres umgerechnet auf KOH, einem nur von der Temperatur abhängigen chemischen Gleichgewicht entspricht. Die den verschiedenen Temperaturen zugehörigen Werte der Gesamtalkalinität sollen in folgendem „Sättigungskonzentrationen" genannt werden.

Zusammenfassend läßt sich über die Gleichgewichtsverhältnisse im System Strontiumsyngenit — Wasser — Strontiumhydroxyd danach folgendes sagen. Es wird stets eine nur von der Temperatur abhängige Sättigungskonzentration erreicht, d. h. es ist nicht möglich, bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Konzentration des Gesamtalkalis zu überschreiten. Nach Erreichen der Sättigungskonzentration wird das Doppelsalz nicht weiter umgesetzt.

Tabelle 3a.

Nr.	Temperatur °C	Durchschnittswerte in %	
		a) Gesamtalkali	b) reines Kaliumhydroxyd
1	20	3,218	3,1338
2	40	5,955	5,6709
3	50	7,96	7,490
4	60	10,568	9,706
5	80	18,33	15,987
6	100	20,418	18,418

Fig. 2.



Kurve I = Gesamtalkali (Sättigungskurve)
Kurve II = Reines Kaliumhydroxyd.

In Tabelle 3a sind die aus den Werten der Tabelle 3 gewonnenen Durchschnittswerte der Konzentrationen der Gesamtalkalität ($KOH + Sr(OH)_2$) und des Kaliumhydroxydes zusammengestellt. Fig. 2 gibt diese Werte in graphischer Darstellung.

Hatte sich bei der Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd gezeigt, daß bei niedrigen Sollkonzentrationen, die um so höher gewählt werden können, je höher die Temperatur ist, äquivalente Mengen von Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd sich praktisch vollkommen zu Kaliumhydroxyd und Strontiumsulfat umsetzen, so läßt das Auftreten bestimmter Sättigungskonzentrationen bei der Umsetzung des Doppelsalzes mit Strontiumhydroxyd nunmehr die bestimmtere Aussage machen, daß vollständiger Umsatz stets erreicht wird, wenn die „Sollkonzentration" entsprechend der Gleichung

$$K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = SrSO_4 + 2\,KOH$$

unter der der Versuchstemperatur entsprechenden Sättigungskonzentration liegt. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigen die in Tabelle 4 angegebenen Versuche, bei denen die Sollkonzentration durchgängig niedriger als der der betreffenden Temperatur entsprechende Sättigungswert liegt.

Tabelle 4.

Nr.	°C Temperatur	% Sollkonzentration	% Sättigungskonz.	Endkonzentration in %			
				Gesamtalk.	KOH	$Sr(OH)_2$	K_2SO_4
1	20	2	3,22	2,00	1,9517	0,0464	0,068
2	50	7,5	7,96	7,51	7,17	0,377	0,0995
3	60	10	10,57	10,01	9,289	0,781	0,106
4	60	10		10,00	9,153	0,912	0,103
5	60	10		9,90	9,019	0,949	0,073
6	60	10		9,97	9,154	0,881	0,094
7	100	20	20,42	20,08	18,11	2,149	0,1416

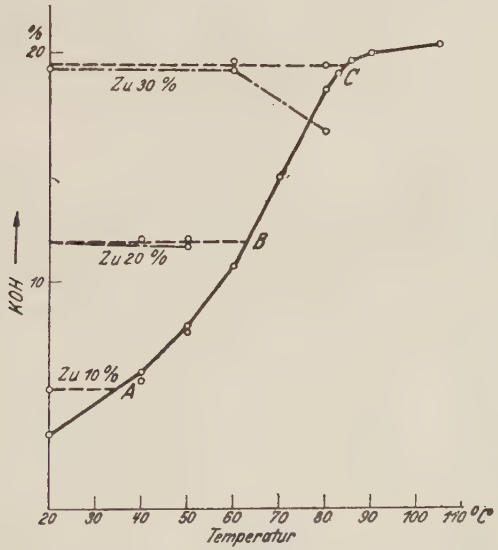
Es hatte sich weiter ergeben, daß bei Umsetzung äquivalenter Mengen von Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd mit sinkender Temperatur im allgemeinen ein Abnehmen der Endkonzentration, also ein geringerer Umsatz verbunden ist, schließlich aber ein bestimmter, für jede Sollkonzentration verschiedener, Temperaturpunkt erreicht wird, unterhalb dessen die Endkonzentration nur noch von der Sollkonzentration, nicht aber mehr von der Temperatur abhängig ist. Auch dafür gibt die Sättigungskurve ohne weiteres Aufschluß. Sie sagt aus, daß Strontiumhydroxyd auf Doppelsalz nur bis zur Erreichung des Sättigungswertes einwirken kann. Liegt daher bei einem Gemisch äquivalenter Mengen von Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd die Sollkonzentration über der Sättigungskonzentra-

tion, so ist quantitativer Umsatz nicht möglich. Die Reaktion kommt zum Stillstand, sobald alles Kaliumsulfat in Syngenit verwandelt ist, auf den das Strontiumhydroxyd nicht mehr einwirken kann, da die Konzentration der Lauge bereits über der Sättigungskonzentration liegt. Die Endkonzentration läßt sich mithin aus der zum Syngenit führenden Gleichung

$$2\,K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = K_2SO \cdot SrSO_4 + 2\,KOH$$

berechnen. Ein weiterer Fortschritt der Reaktion und damit eine weitere Zunahme der Endkonzentration wird erst möglich, wenn bei steigender Temperatur die „Sättigungskonzentration" einen Wert erreicht, der höher liegt als die Endkonzentration, die nach der zum Syngenit führenden Umsetzungsgleichung zu erwarten ist.

Fig. 3.



— — — — % Gesamtkali, berechnet aus der zum Doppelsalz $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$ führenden Gleichung und übereinstimmend damit gefunden.

— · — · — % reines Kaliumhydroxyd gefunden.

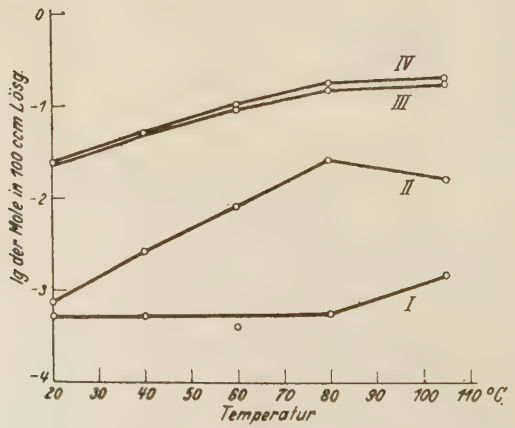
Wie weiter die nach Tabelle 4 gezeichnete Fig. 3 für die für 20° berechneten und damit übereinstimmend gefundenen Werte der erreichbaren Endkonzentrationen bzw. die ihnen entsprechenden Schnittpunkte (A, B und C) der zugehörigen Abscissen mit der Sättigungskurve erkennen läßt, gibt die Sättigungskurve die Grenzen der für den temperaturunabhängigen Verlauf geltenden Bedingungen der Temperatur bzw. Konzentration an. So bedeutet z. B. Punkt A,

daß die Umsetzung bei einer Sollkonzentration von 10 % bis zu einer Temperatur von etwa 35° temperaturunabhängig bis zu einer Endkonzentration von 5,32 % führt, während oberhalb dieser Temperatur in mit der Temperatur steigendem Maße auch das Doppelsalz umgesetzt wird und damit auch die Gesamtalkalität der Lösung zunimmt, bis schließlich eine Temperatur erreicht wird, bei der alles Doppelsalz verschwunden, also alles Kaliumsulfat in Kaliumhydroxyd überführt ist. Bei Sollkonzentrationen von 20 % und von 30 % liegen diese Grenzen (Punkte B und C) entsprechend bei etwa 63° bzw. 85°. Die Sättigungskurve des Systems Syngenit — Wasser — Strontiumhydroxyd stellt somit gleichzeitig die Gesamtalkali-Endkonzentrationen für das temperaturabhängige Gebiet der Umsetzung äquivalenter Mengen Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd dar.

Abhängigkeit des Strontiumhydroxyd- und Kaliumsulfatgehaltes der gewonnenen Kalilauge von Konzentration und Temperatur der Lauge.

Bei den bisherigen Feststellungen ist zunächst unberücksichtigt geblieben, daß die bei der Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd erhaltenen Laugen neben Kaliumionen selbst-

Fig.4.



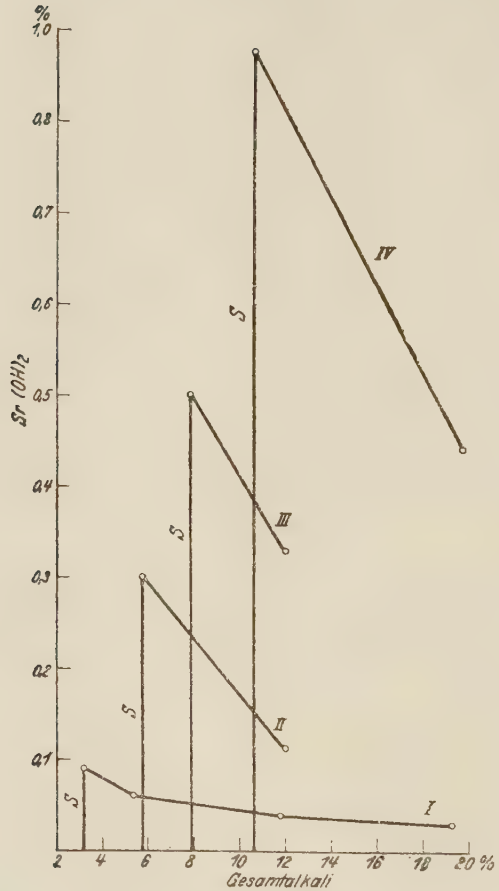
Kurve I = lg der Mole SO_4 in 100 ccm Lösung
" II = lg " " Sr " 100 " "
" III = lg " " K_2 " 100 " "
" IV = lg " " $(OH)^2$ " 100 " "

verständlich auch noch geringe, von der Konzentration und der Temperatur abhängige Mengen von Strontium- und Sulfationen enthalten. Für einige Werte der „Sättigungskurve" des Systems Syngenit — Wasser — Strontiumhydroxyd sind in Fig. 4 die Logarithmen der Gehalte an K_2, $(OH)_2$, Sr und SO_4 in Molen pro 100 ccm Lösung, wobei wie bei allen übrigen Konzentrationsangaben das Volumen der heißen Lösungen auf ein solches von 20° reduziert worden ist, als Funktionen der Temperatur dargestellt worden. Die Reduktion des Volumens heißer Lösungen auf ein Volum bei 20° wurde mit Hilfe der graphischen Interpolation zwischen Werten vorgenommen, die für Kalilaugen verschiedener Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen festgestellt worden waren. Der Sulfatgehalt der Laugen ist durchgängig nur gering; er beträgt, mit der Konzentration der Laugen nur wenig schwankend, meist weniger als 1 % der Hydroxylkonzentration. Bei gewöhnlicher Temperatur ist auch die Strontiumkonzentration nur gering; sie steigt mit der Temperatur jedoch erheblich an und erreicht schließlich bei Siedetemperatur Werte von ca. 10 % der Hydroxylkonzentration. Näheres ist Tabelle 5 sowie den Figuren 5 und 6 zu entnehmen.

Tabelle 5.

Nr.	°C Temperatur	% Sollkonzentration	Gesamtalkalität (% KOH)	Endkonzentration, g in 100 ccm bei 20°		
				KOH	$Sr(OH)_2$	K_2SO_4
1	20	10	5,34	5,285	0,060	0,1540
2	20	10	5,39	5,334	0,062	0,1075
3	40	10	5,77	5,478	0,316	0,0979
4	40	10	5,80	5,519	0,306	0,0918
5	50	10	7,83	7,345	0,523	0,0904
6	50	10	7,78	—	—	—
7	60	15	10,37	9,427	1,025	0,1329
8	60	18	10,96	10,02	1,023	0,0930
9	20	20	11,70	11,666	0,037	0,172
10	40	20	11,98	11,88	0,116	0,139
11	50	20	11,90	11,59	0,33	0,106
12	70	20	14,5	12,30	2,381	0,1164
13	80	20	18,79	16,13	2,88	0,0545
14	100	20	20,08	—	—	—
15	80	25	18,42	15,527	3,14	0,0938
16	80	25	18,03	14,859	3,434	0,130
17	82,5	25	19,1	16,55	2,74	0,130
18	85,5	25	19,70	—	—	—
19	20	30	19,20	19,171	0,032	0,259
20	60	30	19,72	19,314	0,441	0,177
21	80	30	19,37	16,521	3,082	0,1513
22	100	30	20,45	18,10	2,54	0,175

Fig. 5.

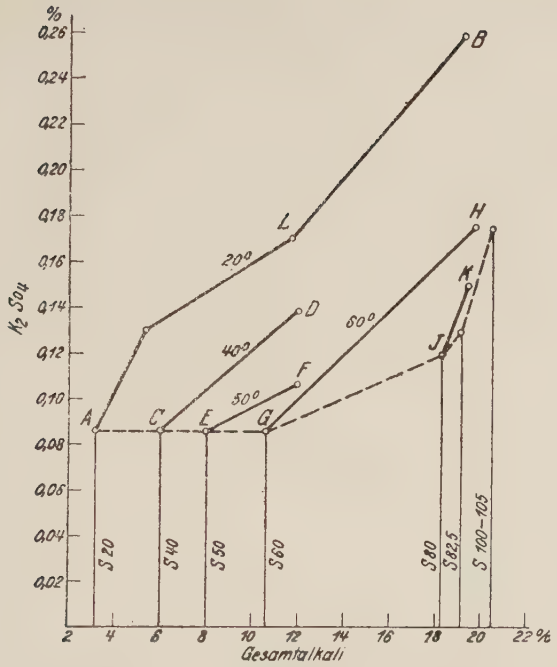


Kurve I entspricht 20°
„ II „ 40°
„ III „ 50°
„ IV „ 60°

Der Wert S entspricht dem jeweiligen Sättigungswert an Gesamtalkali.

Das Gesamtergebnis der Versuche im temperaturunabhängigen Gebiet läßt sich kurz wie folgt zusammenfassen: Der Umsatz vollzieht sich praktisch nach der zum Doppelsalz (Strontiumsyngenit) führenden Gleichung. Nennenswerte Abweichungen vom quantitativen Verlauf treten erst in der Nähe des Sättigungspunktes auf. (Vgl. Fig. 3.) Der Umsatz erfolgt um so quantitativer im Sinne jener Gleichung, je niedriger man die Reaktionstemperatur unter derjeni-

Fig. 6.



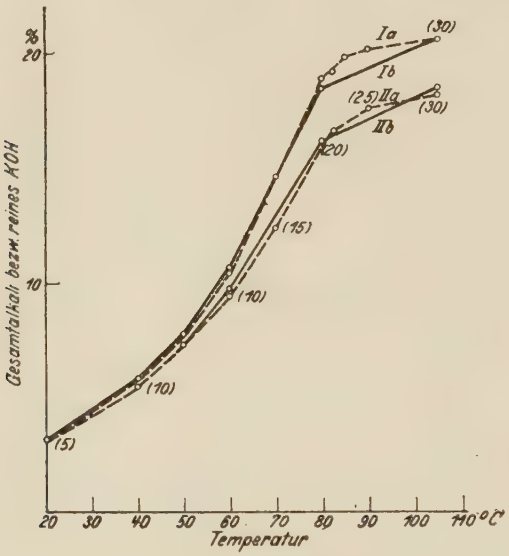
S = Sättigungswerte bei den entsprechenden Temperaturen.

gen wählt, bei welcher die zu erwartende Gesamtalkalikonzentration mit der „Sättigungskonzentration" zusammenfällt. Im Falle des z. B. auf 30 % KOH angelegten Versuches hat man in der Lauge bei 20° etwa 99,8 %, bei 60° etwa 98,0 % und bei 80° (neben viel Strontiumhydroxyd) nur etwa 85,5 % des berechneten Kaliumhydroxydgehaltes. Für die praktische Ausführung ist allerdings zu berücksichtigen, daß mit fallender Temperatur die Umsatzgeschwindigkeit stark abnimmt. Im vorliegenden Falle würde es günstig erscheinen, eine Temperatur von etwa 60° anzuwenden. Die Umsetzung ist dann in 1—2 Stunden vollendet, und es wird dabei etwa 98 % des möglichen Kaliumhydroxydes erreicht. Bei dem auf 20 % angelegten Versuch würde eine solche günstige Temperatur bei etwa 45° liegen.

Wie die Verhältnisse im temperaturabhängigen Gebiet der Umsetzung äquivalenter Mengen von Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd liegen, zeigen die Fig. 3 und 7. Der Kaliumsulfatgehalt wurde wegen seiner Geringfügigkeit in diesen Figg. nicht dargestellt, er ist aus den diesen Darstellungen zugrunde liegenden Tabellen 3,

4 und 6 zu ersehen. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die jeweilige Versuchstemperatur. Beim Abkühlen der heißen Lösungen kristallisieren Strontiumhydroxyd und Kaliumsulfat in größeren oder kleineren Mengen aus.

Fig. 7.



Kurve Ia, b = % Gesamtalkali
„ IIa, b = % reines Kaliumhydroxyd.
Sättigungswerte nach Tab. 3 bzw. 3a = ————
(Strontiumsyngenit und Strontiumhydroxyd)
Gleichgewichtswerte nach Gleichung
$2\,K_2SO_4 + 2\,Sr(OH)_2 = 2\,SrSO_4 + 4\,KOH$ = — — —
Eingeklammerte Zahlen = % Gesamtalkali,
die bei völligem Umsatz sich ergeben würden.

In Tabelle 7 ist neben der Zusammensetzung einiger Lösungen bei 100° auch die angegeben, die sie schließlich nach Abkühlung auf 18 bis 20° besitzen.

Das Strontiumhydroxyd kristallisiert bei der Abkühlung praktisch vollständig aus. Die Gesamtalkalinität der Lösungen geht dadurch etwas zurück, während der Prozentgehalt an Kaliumhydroxyd, das jetzt praktisch noch allein in der Lösung ist, infolge Bindung eines Teiles des Wassers an das auskristallisierende Strontiumhydroxyd zunimmt. Dagegen ändert sich der an sich schon geringe Kaliumsulfatgehalt bei der Abkühlung nur unwesentlich; er beträgt in der 20 prozentigen Lösung durchschnittlich 0,2 %, in der 40 prozentigen Kalilauge 0,37 %.

Tabelle 6.

Nr.	Temperatur %	Sollkonzentration %	Zusammensetzung der erhaltenen Kalilauge in %				Temperaturgebiet, in dem die Reaktion (entsprechend der Sättigungskurve) temperaturabhängig verläuft.
			Gesamtalkali	KOH	$Sr(OH)_2$	K_2SO_4	
1	20	4	3,10	2,9938	0,115	0,0823	bis etwa 27
2	20	5	3,19	3,0994	0,0982	0,0748	„ „ 32,5
3	40	10	5,80	5,519	0,306	0,0918	etwa 35÷58
4	50	10	7,83	7,345	0,523	0,0904	„ 35÷58
5	60	15	10,37	9,427	1,025	0,1329	„ 52,5÷71
6	70	20	14,5	12,30	2,381	0,1164	„ 64÷100
7	80	20	18,79	16,13	2,88	0,0545	„ 64÷100
8	82,5	20	19,1	16,55	2,74	0,13	„ 64÷100
9	85,5	20	19,7	—	—	—	„ 64÷100
10	90	25	19,99	17,564	2,630	0,121	„ 72÷105
11	Siedetemp.	30	20,45	18,10	2,540	0,175	85 bis über 105

Tabelle 7.

Nr.	Zusammensetzung der heißen Lösung (bei etwa 100°) in %:				Zusammensetzung der Lösung nach Abkühlung auf Zimmertemperatur (18—20°) in %:			
	Gesamtalkali	KOH	$Sr(OH)_2$	K_2SO_4	Gesamtalkali	KOH	$Sr(OH)_2$	K_2SO_4
1	19,8	18,05	1,840	0,263	19,3	19,3	Spur	0,188
2	20,49	18,88	1,746	0,1824	19,85	19,85	0	0,104
3	20,12	18,17	2,1163	0,1930	19,24	19,2	0,04	0,215
4	21,18	19,96	1,72	0,230	20,8	20,8	0	—
5	31,06	31,06	0	0,293	30,9	30,9	0	0,225
6	17,53	16,60	1,006	0,2190	17,44	17,40	0,05	0,191
7	20,01	18,803	1,363	0,2113	19,30	19,30	0	0,220
8	20,08	18,11	2,149	0,1416	18,62	18,62	0	0,1646
9	39,82	39,82	0	0,802	39,9	39,9	0	0,370

Umsetzung von Strontiumsulfat mit Kaliumhydroxyd.

(Umkehrversuche).

Um die bei der Umsetzung von Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd erhaltenen Resultate weiter zu prüfen, wurde auch die Gegenreaktion, die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Strontiumsulfat in den Kreis der Untersuchungen einbezogen. Da sich wieder derselbe Gleichgewichtszustand wie bei der Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd einstellen muß, kann die Reaktion höchstens bis zur Bildung von Strontiumsyngenit führen und als Bodenkörper nur dieser oder ein Gemisch desselben mit Strontiumsulfat auftreten, während die Laugenkonzentration von den

Ausgangswerten höchstens bis zu den oben als Sättigungskonzentration bezeichneten Werten abnehmen kann.

Die in Tabelle 8 angeführten Versuche werden in ganz analoger Weise wie bei der Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd, bei 20° unter starkem Schütteln, bei höherer Temperatur unter intensiver Rührung des Reaktionsgemisches durchgeführt. Die Ausgangskonzentrationen entsprechen gleichen „Sollkonzentrationen" der früheren Versuche.

Die Versuche 1 und 2 zeigen, wie nach dem Ergebnis der entsprechenden Versuche in Tabelle 2 (Versuche 1 und 2) nicht anders zu erwarten war, daß Kalilauge und Strontiumsyngenit nicht merklich miteinander reagieren. Die restierenden Laugen erwiesen sich wie dort als praktisch strontiumfrei und hatten aus dem Doppelsalz nur kleine Mengen von Kaliumsulfat aufgenommen.

Über die Umsetzung von Strontiumsulfat mit Kaliumhydroxyd bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen geben die Versuche 3 bis 9 Aufschluß. Die Umsetzung erfolgt, besonders bei höheren Laugenkonzentrationen, unter starker Wärmeentwicklung. Dabei wird durch den sich bildenden Syngenit und das sich daneben ausscheidende Strontiumhydroxyd leicht unter starker Verkrustung der Masse noch nicht umgesetztes Strontiumsulfat eingeschlossen, und die Reaktion kommt zum Stillstand, ehe das Gleichgewicht erreicht ist. Um dies nach Möglichkeit zu vermeiden, ist intensivstes Schütteln oder Rühren des Reaktionsgemisches erforderlich.

In den Versuchen 3 und 4 wurde 1 Mol Strontiumsulfat mit 1 Mol Kaliumhydroxyd bei 20° zur Umsetzung gebracht. Die angewandte Kalilauge war 10prozentig. Da es sich hierbei um gleiche Mengenverhältnisse wie im System Syngenit — Wasser — Strontiumhydroxyd (vgl. Tabelle 3, Versuch 1 a, b, c) handelte, war als Endkonzentration der Lauge der der Sättigungskurve entsprechende und zur Temperatur von 20° gehörige Sättigungswert von ca. 3,2 % zu erwarten. Erreicht wurden die Werte 3,5 und 3,57 % Gesamtalkali. Entsprechend wurde auch der Gehalt der Lauge an Kaliumhydroxyd, Strontiumhydroxyd und Kaliumsulfat in guter Übereinstimmung mit den bei der umgekehrten Reaktion erhaltenen Werten gefunden. Die gleiche gute Übereinstimmung mit den bei der umgekehrten Reaktion erhaltenen Werten (vgl. Tabelle 3, Versuch 3 a und 3 b) ergab sich bei dem unter gleichen Mengen- und Konzentrationsverhältnissen bei 50° ausgeführten Versuche 5.

Bei Versuch 6, bei dem 2 Mol KOH auf 1 Mol $SrSO_4$ zur Anwendung gelangten, der also den in umgekehrter Richtung geleiteten Versuchen mit äquivalenten Mengen von Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd entspricht, war (vgl. Tabelle 1, Versuch 4 und 5) eine Endkonzentration der Lauge von 5,4 % zu erwarten. In der Tat war schon nach zweitägigem Schütteln bei 20° diese Endkonzentration

Tab. 8.

Nr.	Temperaturen °C	Das Mischungsverhältnis bei Ansatz des Versuches in Mol ausgedrückt	% Ausgangskonzentration	% Gesamtalkali, das auf Grund der in umgekehrter Richtung ausgeführten Vers. zu erreichen war	Zusammensetzung der erhaltenen Lösung in %				Bemerkungen
					Gesamtalkali	KOH	$Sr(OH)_2$	K_2SO_4	
1	20	1 Do*): 2 KOH	10	9,86	9,89	9,89	0	0,495	9 Tage geschüttelt
2	Siedetemp.	1 Do: (0,2 K_2SO_4 + 2 KOH)	30,9	30,9	31,06	31,06	0	0,293	
3	20	1 $SrSO_4$: 1 KOH	10	3,2	3,57	3,471	0,1066	0,138	2 Tage geschüttelt
4	20	1 $SrSO_4$: 1 KOH	10	3,2	3,5	3,458	0,0834	0,0911	14 Tage „
5	50	1 $SrSO_4$: 1 KOH	10	8,0	8,04	7,69	0,385	0,122	erst bei Zimmertemp., dann langsam auf 50° gebr.
6	20	1 $SrSO_4$: 2 KOH	10	5,4	5,605	5,551	0,0582	0,120	2 Tage geschüttelt
7	Siedetemp.	1 $SrSO_4$: 2 KOH	20,25	20,25	20,01	18,803	1,363	0,2113	
8	„	1 $SrSO_4$: 2 KOH	29,9	20,4	21,18	19,96	1,72	0,230	
9	„	1 $SrSO_4$: 1 KOH	29,9	20,4	21,74	20,88	2,032	0,221	

*) Do = Doppelsalz $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$.

nahe erreicht. Auch in der Zusammensetzung der Lauge (KOH-, $Sr(OH)_2$- und K_2SO_4-Gehalt) besteht gute Übereinstimmung. Es wird mit diesem Versuch bestätigt, daß die Umkehrreaktion unter allen Umständen zum Doppelsalz $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$ führen muß, solange die dadurch zu erwartende Endkonzentration über der entsprechenden Sättigungskonzentration des Systems Syngenit—Wasser—Strontiumhydroxyd liegt.

Versuch 7, mit 20prozentiger Kalilauge im Mengenverhältnis 1 $SrSO_4$: 2 KOH bei Siedetemperatur durchgeführt, entspricht Versuch 20 in Tabelle 1. Sein Ergebnis entspricht aufs Beste dem zu erwartenden: es stellen sich dieselben Gleichgewichtskonzentrationen ein wie bei der umgekehrten Reaktion.

Zwei mit 30prozentiger Kalilauge im Molverhältnis $SrSO_4$: KOH = 1 : 2 bzw. 1 : 1 bei Siedetemperatur durchgeführte Versuche sind unter Nr. 8 und 9 angeführt. Auch hier entspricht das Resultat dem bei in umgekehrter Richtung geleiteten Versuche erzielten. Es war nach diesem (vgl. Versuch 22 in Tabelle 5 bzw. Versuch 11 in Tabelle 3) zu erwarten, daß sich in beiden Fällen eine Endkonzentration der Lauge in Höhe des Sättigungswertes, also 20,4 % KOH einstellen würde; gefunden wurde in leidlicher Übereinstimmung damit 21,18 bzw. 21,74; möglich, daß infolge etwas knapp bemessener Versuchsdauer (ca. 3 Stunden) das Gleichgewicht noch nicht völlig erreicht war.

Die Umkehrversuche lassen damit aufs Deutlichste erkennen, daß man von beiden Seiten her zu demselben Resultat gelangt und lassen insbesondere auch wieder die besondere Rolle hervortreten, die die Syngenitbildung bei den Umsetzungen spielt.

Folgerungen für die praktische Durchführung der Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd zur Gewinnung von Kalilauge.

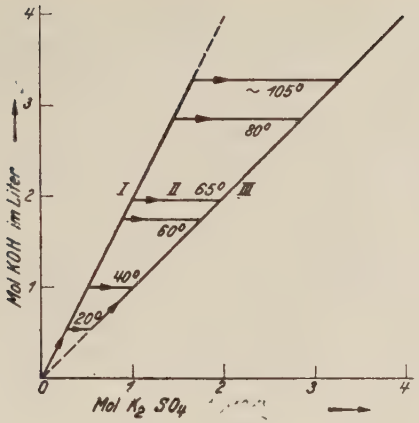
Läßt man äquivalente Mengen von Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd aufeinander einwirken, so beobachtet man in bezug auf die Gesamtalkalinität je nach Temperatur und Sollkonzentration drei Fälle, nämlich

1. Die Umsetzung erfolgt vollständig (temperaturabhängig),
2. Sie führt zu einem Gleichgewichtszustand (temperaturabhängig),
3. Sie führt bis zur Syngenitbildung (temperaturunabhängig).

In Fig. 8a sind diese drei Fälle kurvenmäßig veranschaulicht. Kurve I entspricht dem Fall 1. Die Umsetzung erfolgt vollständig nach der Gleichung

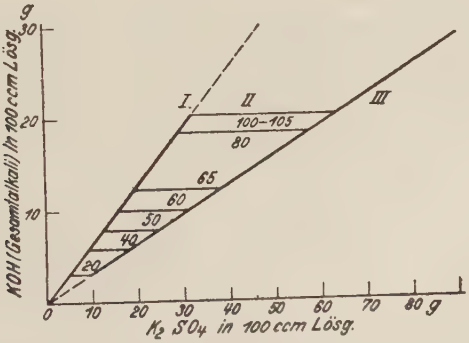
$$K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = SrSO_4 + 2\,KOH$$

Fig. 8a.



Die angewandten Mol K_2SO_4 (Abscisse) verhalten sich zur erhaltenen Anzahl Mol KOH (Ordinate) wie 1 zu 2. Die Umsetzung verläuft temperaturabhängig, denn ihrer Vollständigkeit ist durch die Sättigungskurve eine Grenze gesetzt. Erreicht z. B. die Gesamtalkalikonzentration bei 20° einen Wert von 3,2 % (vgl. Fig. 8 b), so wird

Fig. 8b.



dieser Wert solange nicht überschritten werden können, bis sich gemäß Gleichung

$$2\,K_2SO_4 + 2\,Sr(OH)_2 = K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + 2\,KOH + Sr(OH)_2$$

eine Lauge bilden kann, deren Konzentration den Wert von 3,2 % durch Umsetzung genügender Mengen Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd übersteigen muß. Die Kurven II entsprechen mithin den von der Temperatur abhängigen Sättigungswerten, während die Kurve III durch die zum Doppelsalz führende Umsetzungsgleichung

gekennzeichnet ist. In ihr verhalten sich die angewandten Mol Kaliumsulfat zu den erhaltenen Mol Kaliumhydroxyd wie 1 zu 1. Fig. 8a stellt die besprochenen Kurven für die zueinander in Beziehung gesetzten Mol Kaliumsulfat und Mol Kaliumhydroxyd im Liter, Fig. 8b diejenigen für die Gramm Kaliumsulfat und Gramm Kaliumhydroxyd in 100 ccm dar.

Es ist daraus zu entnehmen, daß quantitativer Umsatz gemäß der Gleichung

$$K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = SrSO_4 + 2\,KOH$$

selbst bei Siedetemperatur nur bis zu einer Maximalkonzentration der Kalilauge von 3,3 Mol/Liter bzw. 20,4 % (g KOH in 100 ccm Lösung) erzielt werden kann (Kurve I). Höhere Konzentrationen können nur erhalten werden, wenn man die Reaktion in 2 Stufen gemäß den Umsatzgleichungen

A. I. $K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = SrSO_4 + 2\,KOH$

II. $2\,K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + 2\,KOH$

oder

B. Ia. $K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + Sr(OH)_2 = 2\,SrSO_4 + 2\,KOH$

IIa. $2\,K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + 2\,KOH$

sich vollziehen läßt:

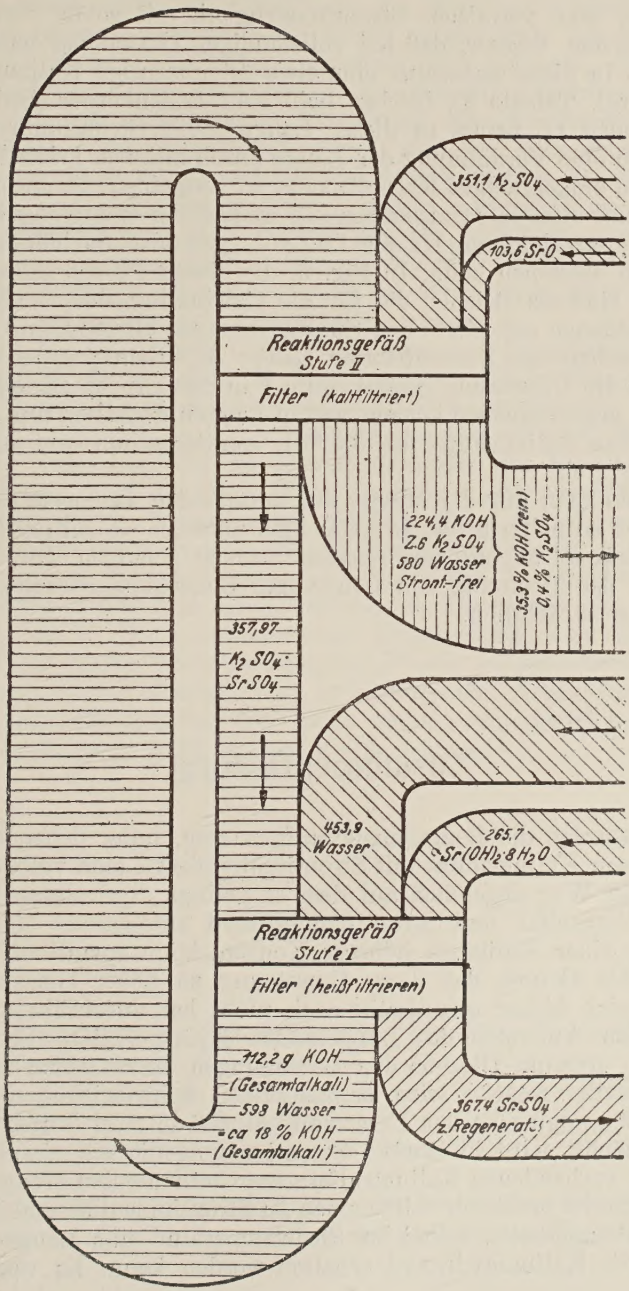
A. indem man bei passend gewählter Temperatur gemäß Gleichung I zunächst eine Lauge niedrigerer Konzentration (bis ca. 20 %) gewinnt und diese nach Abtrennung vom Bodenkörper ($SrSO_4$) mit weiteren Mengen Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd versetzt, die sich dann unabhängig von der Temperatur gemäß Gleichung II umsetzen und dabei jede gewünschte Konzentration erreichen lassen. Im folgenden sind hierfür zwei Beispiele angeführt.

1. Eine gemäß der Umsatzgleichung I gewonnene 19,5 prozentige Kalilauge sollte durch Zusatz von Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd auf 35,4 % angereichert werden. Erhalten wurde nach Umsetzung der dafür entsprechend Gleichung II berechneten Mengen eine Lauge mit 35,3 % KOH; sie war frei von Strontium, ihr Kaliumsulfatgehalt von 1,1 % in der Siedehitze verminderte sich bei der Abkühlung auf nur 0,4 %.

2. Eine bereits 30 prozentige Lauge sollte durch Umsatz gemäß Gleichung II berechneter Mengen von Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd auf 39,9 % gebracht werden. Erhalten wurde eine Lauge von 39,82 %; sie war strontiumfrei, ihr Gehalt an Kaliumsulfat sank bei der Abkühlung von 0,80 % auf 0,37 %.

B. Will man jedoch das angewandte Kaliumsulfat vollständig in Kaliumhydroxyd überführen, als Bodenkörper also keinen Syn-

Fig. 9.


351,1 K_2SO_4
103,6 SrO
Reaktionsgefäß
Stufe II
Filter (kaltfiltriert)
224,4 KOH
2,6 K_2SO_4
580 Wasser
Stront-frei
35,3 % KOH (rein)
0,4 % K_2SO_4
357,97
K_2SO_4
$SrSO_4$
453,9
Wasser
265,7
$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$
Reaktionsgefäß
Stufe I
Filter (heißfiltrieren)
412,2 g KOH
(Gesamtalkali)
598 Wasser
= ca 18 % KOH
(Gesamtalkali)
367,4 $SrSO_4$
z. Regenerat

genit, sondern nur Strontiumsulfat haben, ist wie folgt zu verfahren: Stufe I, Man vermischt Strontiumsyngenit mit soviel Strontiumhydroxyd und Wasser, daß bei vollständiger Umsetzung nach Gleichung Ia in Siedetemperatur eine etwa 18prozentige Kalilauge entsteht (vergl. Tabelle 3), filtriert heiß vom Bodenkörper ($SrSO_4$) ab und, Stufe II, bringt in dieser Lauge soviel Strontiumhydroxyd bezw. (um eine Verdünnung der Lauge durch mit dem kristallisierten Hydroxyd eingebrachtes Kristallwasser zu vermeiden) Strontiumoxyd und Kaliumsulfat zur Umsetzung, daß gemäß der zum Syngenit führenden Umsatzgleichung IIa eine Lauge der gewünschten höheren Konzentration entstehen kann. In Fig. 9, die diesen Prozeß schematisch darstellt, sind als Beispiel die für die Gewinnung einer 35,3prozentigen Kalilauge erforderlichen Substanzmengen eingetragen. — Der von der erhaltenen konzentrierten Lauge abgetrennte Syngenit geht dann für die Umsetzung gemäß Stufe I in den Prozeß zurück.

Die so gewonnenen konzentrierten Laugen enthalten nur geringe Mengen von Kaliumsulfat (ca. 0,4%); von Strontium sind sie so gut wie völlig frei.

Wenn man auf die Menge des anfallenden Doppelsalzes keine Rücksicht zu nehmen hat, so kann man auch zu wesentlich höheren als im Beispiel angeführten Konzentrationen gelangen. Die Schwierigkeiten der Trennung von Lauge und Bodenkörper wachsen dann allerdings beträchtlich.

Zusammenfassung.

Es wurden die Bedingungen aufgewiesen, unter denen die Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd sich vollzieht und daraus ein Weg abgeleitet, auf dem es gelingt, äquivalente Mengen von Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd miteinander unter Gewinnung einer Kalilauge höherer Konzentration quantitativ umzusetzen. Als Grund, daß diese Umsetzung zu höher konzentrierten Laugen sich bisher quantitativ noch nicht hat durchführen lassen, wurde das Auftreten des Doppelsalzes $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$ (Strontiumsyngenit) erkannt. Die aus den Bedingungen, unter denen das Doppelsalz weiter zersetzt wird, erwachsenden Schwierigkeiten werden vermieden, wenn man den Umsetzungsprozeß in zwei Stufen zerlegt.

Zunächst wird in Stufe I Strontiumsyngenit mit einer der im Syngenit vorhandenen Kaliumsulfatmenge äquivalenten Menge Strontiumhydroxyd praktisch vollkommen zu Strontiumsulfat und Kaliumhydroxyd umgesetzt, wobei bei Siedetemperatur eine Lauge mit bis etwa 18% Kaliumhydroxyd erhalten werden kann. Es werden die

Bedingungen von Temperatur und Konzentration für Stufe I angegeben, unter denen die Umsetzung des Strontiumsyngenits erfolgt. Die so gewonnene, vom Bodenkörper abgetrennte Lauge wird in Stufe II dadurch auf höhere Konzentration gebracht, daß sie mit solchen Mengen von Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd versetzt wird, daß bei vollkommener Umsetzung des Strontiumhydroxydes gerade das Doppelsalz $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$ sich als Bodenkörper bilden kann. Für Stufe II ist weniger die Temperatur als die entstehende Menge Doppelsalz, die in Stufe I wieder verarbeitet werden muß, zu berücksichtigen. Man gelangt deshalb praktisch nur zu einer etwa 35 bis 36 prozentigen Kalilauge, während ohne Rücksichtnahme auf die anfallende Doppelsalzmenge die Gewinnung einer Kalilauge beliebig hoher Konzentration möglich ist.

Die so gewonnenen Laugen sind nach der Abkühlung praktisch frei von Strontium; auch ihr Kaliumsulfatgehalt ist nur gering (bei 35 bis 40 prozentiger Kalilauge etwa 0,4% Kaliumsulfat).

In Anbetracht der Bedeutung, die das Doppelsalz $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$ für die Umsetzung des Strontiumhydroxydes mit Kaliumsulfat besitzt, wurde auch die Darstellung des Strontiumsyngenites und sein Verhalten gegen Wasser einer näheren Untersuchung unterzogen.

Der Strontiumsyngenit enthält kein Kristallwasser; es existieren keine anderen Kalium-Strontium-Doppelsulfate. Den eindeutigen Beweis dafür, daß es kein strontiumreicheres Doppelsalz gibt, ergab die bereits von M. Barre durchgeführte Untersuchung über das Gleichgewicht im System Strontiumsyngenit-Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Die diesbezüglichen, in vorliegender Arbeit festgestellten Werte stimmen mit den von Barre gefundenen, obgleich durchweg etwas niedriger liegend, im wesentlichen überein.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Institut für physikalische Chemie der Universität Halle ausgeführt.

Die Anregung zu dieser Arbeit gab mir Herr Professor Dr. C. Tubandt und unterstützte mich unermüdlich bei ihrer Durchführung in jeder Hinsicht. Ich spreche Herrn Professor Tubandt dafür meinen aufrichtigen Dank aus.

Herrn Geheimen Regierungsrat, Professor Dr. Vorländer, danke ich ergebenst für die bereitwillige Übernahme des Korreferates der Arbeit.

Lebenslauf.

Am 4. Dezember 1896 wurde ich, Otto Laue, evang. Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit zu Halle a. d. S. geboren. Nach mehrfachem Schulwechsel bestand ich 1916 an der Oberrealschule zu Leipzig die Abiturientenprüfung. Vom Sommer 1916 bis Kriegsende nahm ich im Inf.-Regt. 133 am Feldzug teil. Im Februar 1919 begann ich an der Universität Halle mein Chemiestudium. Nach mehrfacher Unterbrechung desselben durch praktische Tätigkeit bestand ich im November 1923 das „Verbandexamen". Im Anschluß daran nahm ich meine praktische Tätigkeit in der Industrie wieder auf. Um mein Studium zum Abschluß zu bringen, begann ich im November 1930 mit vorliegender Promotionsarbeit im physikalisch-chemischen Institut der Universität Halle. Am 27. Juli 1932 bestand ich das Rigorosum.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich meinen besten Dank aus.